

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 2000-172289 [16] WPIDS
 DNN N2000-128096 DNC C2000-053781
 TI Composite film for surfacing vehicle bodywork or household equipment moldings has a layer based on a radiation-curable powder lacquer or a powder lacquer dispersion.
 DC A82 G02 Q17 Q22
 IN BLUM, R; HINTZE-BRUENING, H; LASSMANN, W; STEGEMANN, K D
 PA (BADI) BASF COATINGS AG
 CYC 21
 PI DE 19835194 A1 20000217 (200016)* 14p C08J005-18
 WO 2000008094 A1 20000217 (200017) DE C08J007-04 <--
 RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
 W: BR JP US
 BR 9912743 A 20010515 (200130) C08J007-04
 ADT DE 19835194 A1 DE 1998-19835194 19980804; WO 2000008094 A1 WO 1999-EP5181 19990721; BR 9912743 A BR 1999-12743 19990721, WO 1999-EP5181 19990721
 FDT BR 9912743 A Based on WO 200008094
 PRAI DE 1998-19835194 19980804
 IC ICM C08J005-18; C08J007-04
 ICS B62D029-04; C09D005-03; C09D005-46
 ICA B60R013-00
 AB DE 19835194 A UPAB: 20000330
 NOVELTY - A composite film comprising a carrier layer and one or more lacquer layers is such that there is also present a radiation-curable layer based on a powder lacquer or a powder lacquer dispersion.
 DETAILED DESCRIPTION - There are also INDEPENDENT CLAIMS for: (a) Production of the film by application of a liquid powder lacquer or dispersion, followed by sintering or drying, and optionally also applying a peelable film; and (b) covering or surfacing of moldings by application of the film followed by crosslinking the powder lacquer or a powder lacquer dispersion layer by heat or radiation.
 USE - Covering or surfacing of moldings, preferably vehicle bodywork or moldings for household equipment.
 ADVANTAGE - The films are solvent-free and can be made without the addition of halogenated polymers. They are block-free and can be thermoformed and crosslinked to give smooth surfacing with good optical properties.
 Dwg.0/0
 FS CPI GMPI
 FA AB
 MC CPI: A12-B07A; A12-S06C; A12-S06C1; A12-T04; A12-T05; G02-A02; G02-A05

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">C08J 7/04, C09D 5/03 // B60R 13/00</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08094 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05181 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 194.1 4. August 1998 (04.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). HINTZE-BRUNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGE- MANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05181 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 194.1 4. August 1998 (04.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). HINTZE-BRUNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGE- MANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05181 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 194.1 4. August 1998 (04.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). HINTZE-BRUNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGE- MANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.			
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS (54) Bezeichnung: FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN (57) Abstract <p style="margin-left: 20px;">The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a radiation-hardenable powder lacquer or on a radiation-hardenable powder lacquer dispersion.</p> (57) Zusammenfassung <p style="margin-left: 20px;">Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer
10 Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoverformung und in der Technik der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunsstoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics
15 International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gießauf in Kunststoff 87 (1997), 1262-1270).

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht.
20 Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine
25 Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen
30 Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudiergängigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

5 applizierten, unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus
thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber
10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher
Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt
werden.

15

In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien
20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfließend, nichtklebrig, blockfrei) mit
der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung
25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der
Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente
30 Härtebarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung
gebracht werden.

5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter Härtung die untere Schicht.

10

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung
15 der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000 bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitenkette, das mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und
20 einem Photoinitiator versehen ist.

Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die
25 hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

30

In den Schriften DE 196 54 918 sowie DE 196 28 966 C1 wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C, insb. kleiner 30°C klebefrei zu

5 verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei Temperaturen geringfügig oberhalb
des Glaspunktes thermoverformt werden kann. Das dann folierte Fertigteil mit
der o. g. Schicht wird dann mit elektromagnetischer Strahlung endgehärtet,
um die Gebrauchseigenschaften sicherzustellen. Als Materialien für die so
applizierte und verarbeitete Außenschicht (=Klarschicht) werden
10 Phosphazene, Polyacrylate und Polyurethane als polymere „Bindemittel“
vorgeschlagen und beansprucht.

Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht-
bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren
Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der
15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in
einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt
die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen
physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu
werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach
20 sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von
Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz
halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als
25 blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden
können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und
während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder
vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit
thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen
30 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und
Effektpalette der bekannten Fahrzeuglacke) sowie deren
Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der
Automobilindustrie an Lacksysteme gleichkommen.

5

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.

- 15 Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie
- 20 vorhanden sein. Demgemäß ergibt sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerschicht, ggf. einer Füllerschicht, ggf. einer Flüssiglackschicht, einer Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie.

25

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfolienschicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverklarlackschicht, ggf. abziehbare Folie.

30

2. Abziehbare Folie, Pulverklarlackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer) und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

- 5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell
alle aus der Lackchemie bekannten UV-Pulverlackbindemittel. Die Auswahl
richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die
Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc.. Erfindungswesentlich sind
die Anforderungen an das Schmelzverhalten der strahlenhärtbaren Teilchen
10 und an die Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien
Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige
Suspensionen von UV-härtbaren Polymerpulvern nach bekannten Verfahren
erzeugt und verarbeitet.
- 15 Vorzugsweise kommen erfindungsgemäße Pulverlacke in Betracht, die
mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen
härtbar sind. Bevorzugt ist insbesondere die UV-Strahlung. Als UV-härtbare
Pulverlacke kommen die nach dem Stand der Technik bekannten Bindemittel
in Frage. Hierzu zählen z. B.:
- 20
- Ungesättigte Polymere verschiedenster Polymertypen mit 0,5-3,5
Doppelbindungen auf Molgewicht 1000, die durch polymeranaloge
Umsetzung von Polymeren mit ungesättigten Stoffen erhalten werden
(DE 24 36 186).
 - 25 - Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht (500-2500) und
enger Verteilung, die durch anionische Polymerisation erhalten und
durch polymeranaloge Umsetzung mit Doppelbindungen
funktionalisiert werden (US 4, 064, 161).
 - Blends aus festen Epoxyacrylaten durch Umsetzung von
30 Diepoxyharzen mit Acrylsäure und teilkristallinen festen
Polyesteracrylaten aus carboxylterminierten Polyester durch
Umsetzung mit Glycidylacrylaten (US 4, 129, 488)

- 5 - Ungesättigte Polyurethanacrylate mit Schmelzbereich von 50-180°C (EP 410 242).
- Blends mit ungesättigten Polyurethanacrylaten mit ungesättigten kristallinen Polyestern zur Verbesserung der Blockfestigkeit (EP 585 742)
- 10 - Blends aus ungesättigten Polyestern oder Polyacrylaten mit Polyurethan-Vinylether (EP 636 669).
- Funktionelle Polyacrylate aus olefinisch ungesättigten Monomeren durch Umsetzung funktionell komplementärer Polyacrylate (EP 650 978).
- 15 - Ausführungsform zu EP 650 978, wobei die Basispolymeren in einer Hochtemperaturpolymerisation hergestellt werden (EP 650 985).
- Doppelbindungsfreie Polyacrylate werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 44 13 436).
- 20 - Doppelbindungsfreie Polyacrylate mit Dihydrodicyclopentadienolacrylat werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 196 00 147).
- 25 Der Pulverlack kann eine oder mehrere der genannten Stoffe enthalten. Seine Herstellung kann nach den dort genannten Methoden erfolgen, ohne daß die erfindungsgemäße Auswahl an Pulverlacken auf Stoffe dieser Schriften beschränkt ist. Die Materialteilchen der erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50
- 30 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C.

5 Zur Auslösung der Strahlenhärtungsreaktion können die Pulverlacke die bekannten UV-Initiatoren und Cointiatoren (Norrisch I- and Norrisch II- Typen) enthalten.

Die für die UV-Vernetzung benötigten Fotoinitiatoren sind in der Regel in den Pulverlacken enthalten und werden in der Regel ausgewählt aus den nach
10 dem Stand der Technik bekannten Stoffen. Die Polymeren können aber auch ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher UV-härtbarer Polymeren werden z. B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196 00 147 A 1 oder DE 197 01 124. Ohne zugesetzte Fotoinitiatoren sind Polymere laut DE 44 13 436 UV-härtbar. Zu besonders gut vernetzten Filmen
15 führen die Mischungen von ungesättigten Polymeren und Polymeren laut DE 44 13 436 mit besonders hohem Anteil an photochemisch anregbaren, copolymeren Fotoinitiatoren vom Norrisch-Typ II., die dabei als polymere Fotoinitiatoren fungieren.

Die Pulverlacke können aus einheitlichen Bindemitteln oder aus Blends
20 verschiedener Bindemittel bestehen, wobei nicht alle Bestandteile UV-vernetzbar sein müssen. Es kann auch günstig sein, UV-härtbare Bindemittel in Kombination mit thermisch härtbaren Bindemitteln zu verwenden, dabei kommt es zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke mit besonders günstigen Filmeigenschaften.

25

Zusätzlich können demgemäß die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke Vernetzer enthalten, so daß die photochemische Härtung noch durch eine thermische Vernetzung ergänzt werden kann.

30 Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf.

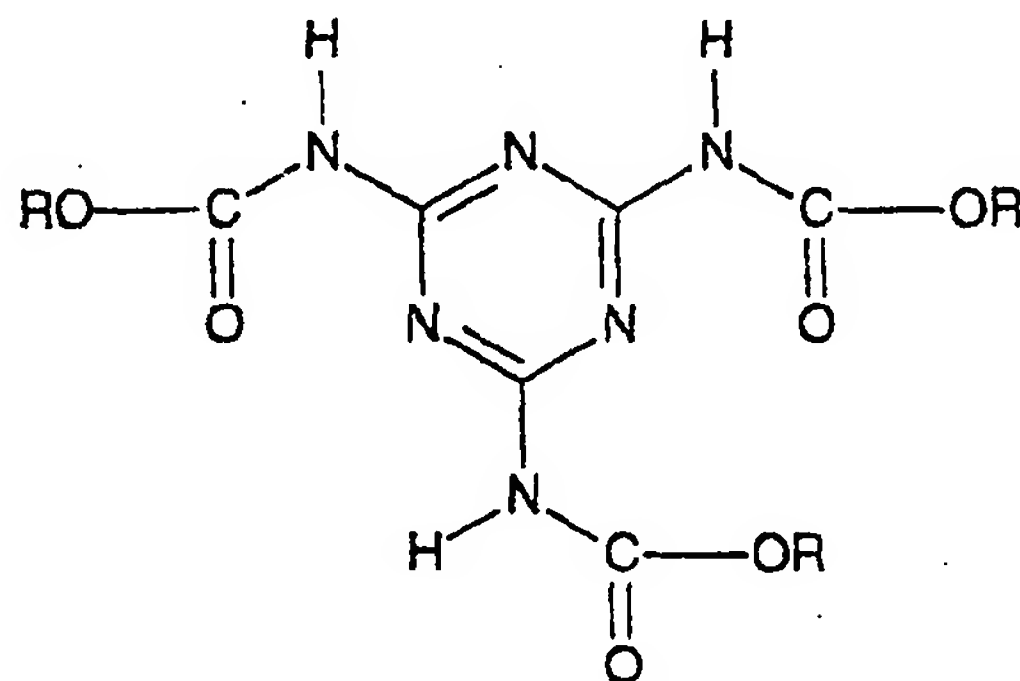
5 noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

10 Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

Ein weiteres Beispiel sind Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4, 939, 213, der US-PS 5, 084, 541 und der EP 0 624 577.

Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel

15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



20 wobei R=Methyl, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

Bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber der reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in
25 Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

5

Die Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate
10 In Betracht.

Ebenso sind Aminoplastharze z.B. Melaminharze, einsetzbar. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte
15 aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

Im übrigen können auch alle anderen , geeigneten, nach dem Stand der Technik bekannten Vernetzungsmittel in Betracht kommen. Bei der Auswahl
20 ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

25

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül
enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer,
30 das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in

- 5 einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.
- 10 Erfindungsgemäß kann das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol enthalten. Um die Gefahr der Rißbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt vorzugsweise jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.
- 15 Die festen Pulverlacke können ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Aushärtung enthalten. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa
- 20 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, 25 Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra- butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US- 30 PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie

- 5 weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und für strahlenhärtbare Lacke typische Additive enthalten. Beispiele hierfür sind
10 Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV- Stabilisatoren, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke werden bevorzugt als
15 Klarlack eingesetzt und bilden nach der Übertragung auf die zu lackierenden Substrate die Oberfläche der Lackierung. Sie können aber auch farbig pigmentierte Bindemittel enthalten; dabei muß bei Härtung mit UV-Licht bei der Wahl der Pigmente und der Fotoinitiatoren auf eine Abstimmung in Bezug auf Transparenz der Pigmente, Absorption der Fotoinitiatoren und Spektrum
20 der Strahlenquellen geachtet werden, diese Zusammenhänge sind dem Lackfachmann bekannt.

Die Herstellung der festen UV-Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG,
25 "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Die mittlere Korngröße des enthaltenen Pulverlacks liegt zwischen 200 und 1
30 μm , vorzugsweise 3 und 50 μm , insbesondere weniger als 20 μm . Höchst bevorzugt sind 3 bis 10 μm .

5 Die UV-Pulverlacke können auch als wäßrige Dispersion vorliegen. Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen UV-Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt werden wäßrige Pulverlackdispersionen eingesetzt, enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B,

10 wobei

Komponente A ein Pulverlack ist enthaltend die oben beschriebenen strahlenhärter Bindemittel, ggf. Vernetzungsmittel und ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien.

15

Zur Herstellung der Dispersion erfolgt eine Dispergierung der Komponente A in einer wässrigen Komponente B. Die kontinuierliche Phase ist vorzugsweise Wasser. Ggf. enthält Komponente B weitere Bestandteile, durch die die erfindungsgemäßen Pulverlacke dispergiert und die Dispersion stabilisiert wird. Durch weitere Hilfsstoffe können die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden. Demgemäß können in Komponente B ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Fotoinitiatoren, Dispergiermittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxydation, UV-
20 Absorber, Radikalfänger, Lösemittel, Verlaufsmittel, Bioxide und Wasserrückhaltemittel vorhanden sein.

In Komponente B können ferner ionische und/oder nichtionische monomere und/oder polymere Tenside und Schutzkolloide enthalten sein. Die Auswahl erfolgt dabei unter Berücksichtigung der lacktechnischen Anforderungen an
30 die gehärteten Filme. Als günstig hat sich die Verwendung von polymeren Stoffen erwiesen, die den Komponenten A chemisch ähnlich sind und bei der UV-Härtung mit den in den Komponenten A enthaltenen Bindemitteln crossvernetzen können. (Stoffe dieser Art sind z. B. Verbindungen auf Basis von

- 5 Polyacrylaten). Vorzugsweise handelt es sich um Polyacrylateschutzkolloide die aus (Meth)-Acrylaten durch Copolymerisation mit (Meth)-Acrylsäure erhalten werden und bei denen ein Teil der Carboxylgruppen mit Glycidyl-(meth)acrylat umgesetzt wird und ein weiterer Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurde.
- 10 Besonders geeignet sind auch doppelbindungsfreie Bindemittel laut z. B. DE 44 134 36 und/oder DE 196 00 147 die mit Anteilen von (Meth)-Acrylsäure polymerisiert wurden und die dann ganz oder zum Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurden. Auch die Verwendung bindemittelähnlicher Dispergatoren die basische Gruppen aufweisen und mit Säuren(teil)-
- 15 neutralisiert wurden ist erfindungsgemäß bevorzugt. Ein Vorzug der vorliegenden Erfindung besteht darin, sowohl kationische als auch anionische Stabilisierungen frei wählen zu können und z. B. das kostengünstigste oder chemisch leichter durchzuführende Prinzip wählen zu können, ohne daß auf die Chemie der Vernetzungsreaktion Rücksicht genommen werden muß. So
- 20 sind z. B. die Bindemittel nach DE 44 134 36 und DE 196 00 147 gegen die meisten chemischen Reaktionen inert und werden nur durch energiereiche Bestrahlung vernetzt.
- Für die erfindungsgemäße Dispersion auf Basis von Polyurethanen sind Polyurethanschutzkolloide geeignet, die aus Isocyanaten, Polyolen,
- 25 Hydroxycarbonsäuren und Hydroxy-(meth)acrylaten und/oder Hydroxyvinylethern erhalten und mit Stickstoffbasen (teil-)neutralisiert werden. Die genannten Schutzkolloide haben eine gute dispergierende und häufig auch erwünschte verdickende Wirkung und werden bei der UV-Härtung mit den verschmolzenen Pulvertelichen covernetzt, woraus
- 30 außergewöhnlich wetterbeständige Lackierungen resultieren.
- Es kommen aber auch kommerziell zugängliche Stoffe in Frage, wie anionische und kationische Seifen, nichtionische Tenside z. B. auf Basis von Polyoxyethylen/-propylen-Blockpolymeren oder Polyoxyethylenfettsäure-

5 estern. Geeignet sind auch Polyvinylpyrrolidon- und Polyvivylalkohol-Schutzkolloide, die gut stabilisierend und verdickend wirken. Die Auswahl, ggf. auch Kombination von verschiedenen Stoffen ist eine Optimierungsaufgabe, die dem Fachmann bekannt ist und erfolgt im Einzelfall nach den Anforderungen an die Dispersion, z. B. was Pumpfähigkeit,
10 Fließverhalten, Viskosität oder Lagerbedingungen betrifft oder den Anforderungen an den gehärteten Lack, z. B. bezüglich Wetterbeständigkeit, Überlackierbarkeit, Glanz und Zwischenhaftung.

Die Bindemittel können pigmentiert oder unpigmentiert sein bzw. ohne oder mit Farbstoffen versehen sein. Bevorzugt sind jedoch unpigmentierte
15 Bindemittel zur Herstellung von Pulverklarlacken.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a). Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt. Das gilt
20 insbesondere, wenn pH-Werte von 4-7 einzuhalten sind.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und
- 25 ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B.
30 Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid. Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat, zur Verknüpfung der
- 10 Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

15

Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven
- 20 Wasserstoffatomen,
2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat
- bestehen.

- 25 Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

- 30 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan
1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion
- i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden
- 35 Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und

- 5 ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens
zwei
 aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

- 10 Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol,
ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

- Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion
wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente,
15 wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die
Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

- Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr
niedermolekulare Dirole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich
20 jedes Polyol.

- Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze
enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt
durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

- 25 Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch
Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren
und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem
Polyesterharz enthalten.

- 30 Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen
zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen
die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden
55 bis 65 Gew.-%.

- 35

- 5 Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

- 10 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche
15 organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

- Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6
20 Gew.-%.

- Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und
25 ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.

- In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur
30 Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

- In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine
35 Reaktionsprodukt aus:
1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer

- 5 Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit
- wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
- 10 3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen
- 15 enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,
2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
- 20 3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen

25 Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

- 30 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen, vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A, Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und
- 35 ähnliche Verbindungen.

5 Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, vorzugsweise Alkylpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

10

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4-
15 Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

20

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzotriisocyanate und Polymethylenpolyphenylisocyanate.

25 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch
30 Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydroxengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

35

- 5 Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

- Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle
10 Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

- Das beschriebene Polyurethanprodukt und ebenso die weiteren Verdicker
15 und Dispergiermittel, die in B enthalten sind, können mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melaminharze. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte
20 Derivate solcher Komponenten. Einige Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylhamstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-, 1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

25

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

- 30 Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol- oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

35

- 5 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-
10 und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie Phenyl-, p-Phenyl-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylmethan, 2,4- oder 2,6-Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4-Xylylendiisocyanate in Betracht.
15 Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-
20 Tetraisocyanate.

Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-
25 Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

- 30 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methyläthylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in
35 der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

5 Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in den UV-härtbaren
Pulverlackdispersionen in solchen Mengen vorhanden, daß eine
ausreichende Vernetzung der Dispergier- und Verdickungsmitteln erreicht
wird, das sind 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%. Möglich und
bevorzugt sind auch die Dispergiermittel und Verdicker, die Gruppen
10 aufweisen, über die sie fotochemisch vernetzbar sind, z.B.
Polyurethanverdicker oder Dispergiermittel, die unter Mitverwendung
ungesättigte Verbindungen wie Hydroxy- oder Aminofunktioneller
(Meth)acrylat erhalten werden, oder ionisch funktionalisierte UV-härtbare
Bindemittel laut DE 4413436/DE 19600147.

15 Das erhaltene Polyurethan und ein zu dessen Vernetzung geeignetes
Vernetzungsmittel kann in der Powderslurry als Verdichter, bzw.
Dispergiermittel, mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis
15 Gew.-% vorhanden sein.

20 Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch
Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige
Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die
Naßvermahlung.

25 Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf.
vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt
und filtriert.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 200 µm, vorzugsweise unter 20
30 µm, besonders bevorzugt bei 3 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen
Pulverklarlackdispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem
Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines
35 Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines

- 5 Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-,
10 Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

- Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß
15 eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

- Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine
20 Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

- 25 Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlacksschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit existenten Lacksysteme.

- Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von
30 Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorenght. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder
35 eine Mischung aus Pigmenten.

- 5 Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.
- 10 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie
- 15 Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis

20 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten, damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane, (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie anphiphile Blockcopolymere in Betracht.

30

5

Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorenght. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

- 10 Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- Daneben kommen auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine in Betracht.
15 Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

- Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte
20 zwischen 15 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

- Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

25

- Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerzusammensetzung lackiert werden soll, können vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete
30 Füllerzusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

- 5 Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang
10 mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die Füllerzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.
- 15 Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine,
20 Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.
- 25
- Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind
30 natürlich auch Blends verschiedener Thermoplaste, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm,

- 5 vorzugsweise 10 bis 500 μm , höchst bevorzugt 20 bis 250 μm , betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934
10 beschrieben.

Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen UV-Pulverlacke oder UV-Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch
15 für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien derzeit bevorzugt.

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert
20 werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der
25 Pulverlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 100 μm , vorzugsweise kleiner 15 μm , besonders bevorzugt kleiner 10 μm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehenen Folie zu applizieren. Nach der Applikation kann zunächst durch
30 Wärmezufuhr die Feuchtigkeit, insbesondere Wasser entfernt werden. D. h. auf die Substrate aufgetragenen UV-Pulverlackdispersionen können vor der UV-Härtung zunächst weitgehend vorgetrocknet werden. Dies kann bei

- 5 Raumtemperatur oder beschleunigt bei erhöhter Temperatur geschehen. In der Regel kann die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C betragen. Das Vortrocknen kann für 2 bis 12 Minuten, vorzugsweise weniger als 2 Minuten durchgeführt werden. Anschließend wird bevorzugt mittels IR-Strahlung oder sonstiger Wärmezufuhr die Pulverschicht
10 geschmolzen. Hierbei werden die Pulverteile mindestens soweit miteinander versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

- Demgemäß liegen die Partikel aus der Pulverlackdispersion oder den
15 Pulverlacken vorzugsweise in getrockneter, gesinteter, teilvernetzter – Form vor.

- Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander
20 punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten.

- Da es sich in diesem Zustand noch um ein weitgehend unvernetztes Material handelt können die Risse dann beim Aufschmelzen vor der UV-Vernetzung
25 durch das zerfließende Material geschlossen werden, beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse. Bei anderen, z.B. im Falle metallischer Substrate erfolgt das Verfließen durch Aussetzen von Infrarotlicht und/oder durch induktives Erwärmen und/oder
30 durch Einwirkung heißer Medien (z.B. Umluft).

Die Endhärtung des Materials erfolgt durch Einwirkung von energiereicher Strahlung, bevorzugt durch UV-Licht. Die Polymeren können aber auch ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher UV-

- 5 härterere Polymeren werden z.B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196 00 147 A1 oder DE 197 01 124. Die Aushärtung mit energiereicher Strahlung erfolgt zweckmäßig in der Schmelze bei erhöhter Temperatur, kann aber auch in die abkühlende oder abgekühlte Schicht erfolgen, mit dann aber veringert Reaktivität. Auch eine Härtung ohne Fotoinitiatoren mit
10 Elektronenstrahlung ist möglich.

Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlschränken,
15 Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

- 20 Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

25

- Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die
30 durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Gruppen aufweisenden Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes

- 5 erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

5

Ausführungsbeispiele**1.1 UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid mit acryllischen Doppelbindungen:**

- 10 In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichten Stickstoffstrom vorgelegt

Vorlage

144 T Zulauf 1

50 T Zulauf 2

- 15 136 T Butanon-2

Zulauf 1

460 T Butylmethacrylat

160 T Methylmethacrylat

180 T Acrylsäure

- 20 Zulauf 2

21,3 T t-Butylpivalat (75%ig)

240 T Butanon-2

Zulauf 3

128 T Glycidylmethacrylat

- 25 3 T Triphenylphosphin

Zulauf 4

80 T Ammoniak 25%ig

1200 T Wasser

- 30 Fahrweise

- Vorlage auf Rückfluß (ca. 80°C) heizen, Zulauf 2 starten und in 3 Stunden zudosieren, 15 Minuten nach Zulauf 2-Beginn, Rest von Zulauf 2 starten und in 3,5 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und Zufluß 3 zugeben und wieder auf Rückfluß erwärmen. 2 Std. bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann bei
- 35

- 5 Normaldruck bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 345 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur
10 eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergerührt. Es resultiert eine viskose, leicht trübe Harzlösung.

15 **1.2 UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid ohne acrylische Doppelbindungen:**

In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichte Stickstoffstrom vorgelegt

20 Vorlage

400 T Isobutanol

Zulauf 1

570 T Methylmethacrylat

25 180 T Styrol

50 T 2-Ethylhexylacrylat

50 T Acrylsäure

150 T 4-Hydroxybenzophenonacrylat

20T tert.-Butylperoctoat

30

Zulauf 2

20 T tert.-Butylperoctoat

80 T Isobutanol

35 Zulauf 3

40 T Ammoniak 25%ig

5 900 T Wasser

Fahrweise

Vorlage auf Rückfluß (ca. 105 bis 108°C) heizen, Zulauf 1 in 2,5 Stunden und Zulauf 2 in 3 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann zunächst bei Normaldruck und dann unter leichtem Vakuum bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 420 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergeführt. Es resultiert eine viskose leicht trübe Harzlösung.

20 **2.1 Herstellung eines UV-Pulverlack-Acrylatharzes**

400 T Isobutanol

werden unter Stickstoff vorgelegt und auf Rückfluß erhitzt; unter Rühren werden dann bei ca. 105 bis 108°C innerhalb einer Stunde mit gleichbleibender Geschwindigkeit zugefahren eine Mischung von

270 T Methymethacrylat

300 T Dicyclopentadienolacrylat

200 T Styrol

30 50 T 2-Ethylhexylacrylat

30 T Acrylsäure

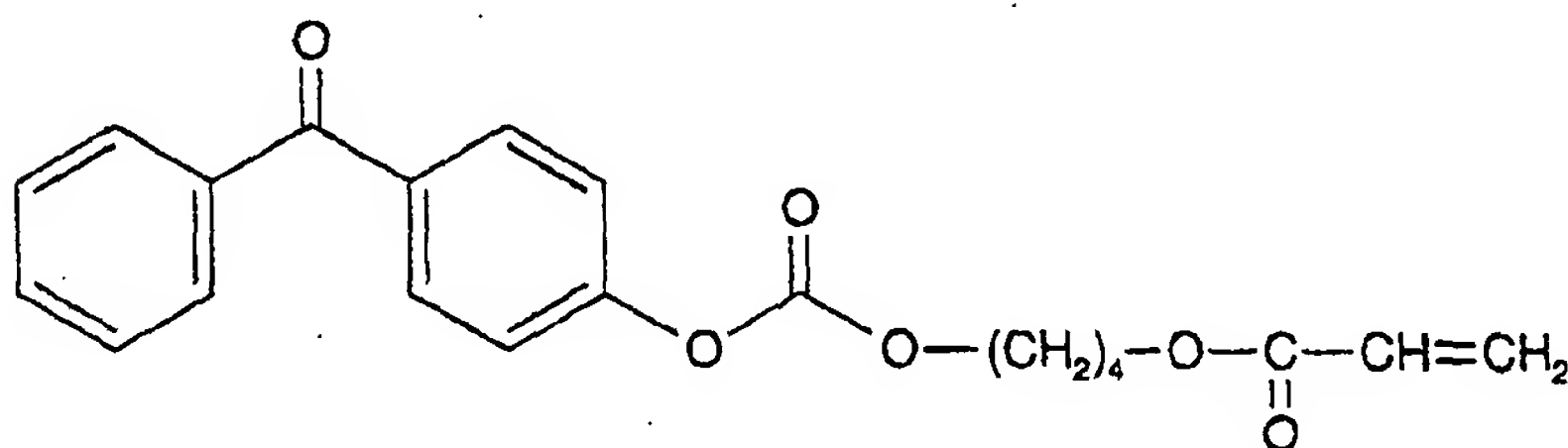
150 T Verbindung der Formel A)

30 T tert.-Butylperoctoat

35 20 Min. nach Zulaufenden werden weitere 20 T tert.-Butylperoctoat innerhalb 15 Min. zugegeben und dann noch 3 Stunden weiterpolymerisiert. Aus der

- 5 viskosen Harzlösung wurde unter Vakuum dann der Hauptteil des Lösemittels bis auf eine mit Aluminiumfolie ausgelegte Porzellanschale ausgegossen und im Vakuumschrank bei ca. 80°C 48 Stunden getrocknet. Das resultierende spröde Harz wurde von den Folien abgeklopft und grob zerkleinert.

10 A)

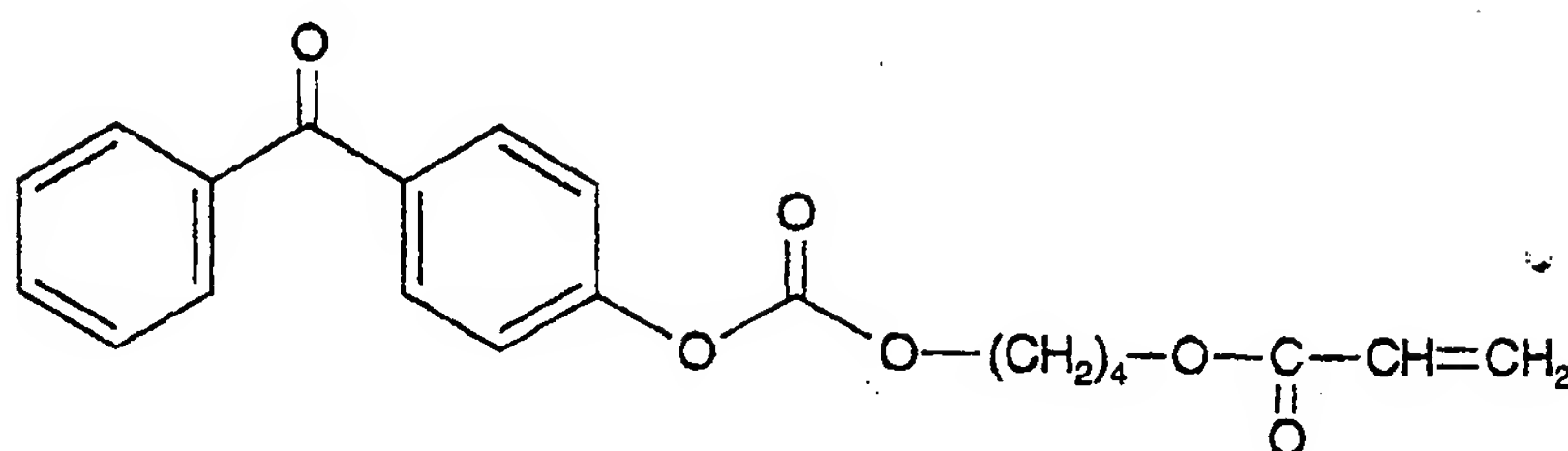


5

2.2 Herstellung eines UV-Pulverlack-Polyesters

2.2.1 Vorstufe 1

10



15

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler werden eingewogen

661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol)

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

20

Die Mischung wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter in einer Stunde

95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g)

25

zugegeben. Es wird bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildet sich eine Monocarbonsäure laut Formel.

30

5 **2.2.2 UV-Pulverlack-Polyester mit Strukturen laut Formel 2.2.1**

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden eingewogen

- 240,00 g Dicyclohexanolpropan (1 Mol)
10 236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol)
194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol)
0,67 g Zinnacetat

- Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt.
15 Dann wird in 3 Stunden die Temperatur in 3 Std. stufenweise auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Der Kolbeninhalt wird auf 90°C abgekühlt und dann werden dazugegeben

- 20 516,80 g Vorstufe 1 (2 Mol)
116,00 g Fumarsäure (1 Mol)
4,00 g Dibutylzinndilaurat
0,50 g Hydrochinon

- 25 Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann wird in 6 Std. die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.
Es wird ein Harz erhalten mit einer Säurezahl von 17, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergibt.

30

3. Herstellung von UV-Pulverlacken

3.1 Herstellung eines Polyacrylatharz-UV-Pulverlackes

- 35 450 T Acrylatharz laut 2.1
1,0 T Tinuvin 144 (HALS)

- 5 4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
 1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf
einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb
abgesiebt.

10

3.2 Herstellung eines Polyester-UV-Pulverlackes

- 450 T Polyester laut 2.2
15 1,0 T Tinuvin 144 (HALS)
 4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
 1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel)
13,5 T Irgacure 184 (Fotoinitiator, Ciba) werden innig auf einem Henschel-
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf
20 einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb
abgesiebt.

4. Herstellung von UV-Pulverlackdispersionen (UV-powder slurrys)

25

4.1 Herstellung einer Polyacrylat-UV-Pulverlackdispersion

- 500,0 T entsalztes Wasser
00,8 T Troykyd D 777 (Entschäumer)
00,8 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
30 00,5 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
 25,0 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
 70,0 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid lat 1.1 werden unter
einem schnellaufenden Rührer vermischt, dann werden in Portionen
35 250 T des UV-Pulverlackes laut 3.1 eingerührt.

- 5 Die erhaltene Dispersion wird dann in einer Laborrührwerkskugelmühle solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 4 µm erreicht ist. Danach wird durch eine 50 µm Filter filtriert.

10 4.1 Herstellung einer Polyester-UV-Pulverlackdispersion

- 500 T entsalztes Wasser
0,6 T Troykyd D777 (Entschäumer)
0,6 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
15 0,2 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
25 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
85 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid laut 1.2
werden unter einem schnellaufenden Rührer vermischt, dann werden
200 T des UV-Pulverlackes laut 3.2 eingerührt.
20 Die erhaltene Dispersion wurde dann in einer Laborrührwerkskugelmühle solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 6 µm erreicht war. Danach wurde durch eine 50 µm Filter filtriert.

25 5. Applikation und Prüfung

5.1 Herstellung der Basisfolien

- Als Basis dienten Folien aus Acrylnitril-Styrol-Acylester (Luran S 797, BASF AG) die mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobile mit einer
30 Walze beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 2 Minuten so getrocknet wurde, daß auf den Folien ein klebfreier aber weitgehend unvernetzter Film mit einer Schichtdicke von ca. 50 µm resultierte.

5 5.2 Beschichtung der Basisfolien mit erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

Auf die Basisfolien wurden die Pulverlacke mit einem Sieb von Maschenweite 100 µm so aufgestreut, daß Endschichtdicken von ca. 60 µm erhalten werden. Die UV-Pulverlack-Dispersionen wurden mit einer Walze aufgerakelt. Die punktuelle Verklebung der UV-Lack-Pulver und das Abtrocknen des Wassers und anschließende punktuelle Verkleben der nach den Abtrocknen des Wassers aus den UV-Pulverlack-Dispersionen resultierenden Pulverbeläge erfolgte durch Passieren eines segmentierten Kovektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 3 Minuten bei Pulveraufträgen und 7 Minuten bei den UV-Pulverlack-Dispersionen;

Es resultieren klebfreie, weißliche Beläge von versinterten Pulvern die soweit abriebfest und verklebt waren, daß die Folien ohne daß die Beläge abgelöst oder abgerieben werden konnten mit einem Pappeträger mit einem Durchmesser von 10 cm aufgerollt werden konnten. Dabei wurden keine makroskopischen Risse in den Belägen beobachtet. Bei Durchmessern der Träger unter 10 cm wurden zunehmend makroskopisch erkennbare Risse in den Belägen beobachtet.

5.3 Aushärtung der Beschichtungen aus erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

Folienstücke laut 5.1 wurden auf eine glatte Glasplatte gelegt wobei sie weitgehend plan auflagen. Die Folien wurden sodann mit einer IR-Lampe aus 30 cm Abstand für 90 Sekunden bestrahlt. Die Oberflächentemperatur der Folie erreicht dabei ca. 120 °C und die vorher weißlichen Pulverbeläge zerfließen zu klaren glatt verlaufenen Schmelzen. Unterschiede zwischen Belägen, die vorher makroskopisch erkennbare Risse aufwiesen und solchen ohne diese Risse, waren nach der Schmelze nicht zu erkennen.

- 5 Nach dem Schmelzen wurde die IR-Lampe zur Seite geschwenkt und der Verschußschieber einer über den Folien angebrachten eingeschalteten UV-Quecksilberdampflampe mit einem Emissionsmaximum bei ca 365 nm für 90 Sekunden geöffnet. Die Temperatur der Beläge sank dabei auf ca. 115 ° C ab. Es resultierten harte, glänzende, kratzfeste Beschichtungen die nach 50
- 10 Hüben mit einem mit Methylethylketon angefeuchteten Wattebausch keinen Angriff zeigten.

15

20

25

30

35

5

Patentansprüche

- 10 1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens eine strahlenhärtbare Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist
- 15 2. Folie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, aufweisen.
- 20 3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
- 25 4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen härtbar sind.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
- 30 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff,

- 5 vorzugsweise eine thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein freitragender Lackfilm ist.
7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerszusammensetzung
10 aufweist.
8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.
15
9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß**
- die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 μm , vorzugsweise 10 bis 500 μm aufweist
 - 20 - die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 μm , vorzugsweise 50 bis 100 μm aufweist und
 - die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 μm , vorzugsweise 50 bis 100 μm aufweist.
- 25
10. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der
30 Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.

- 5 11. Formteile, **dadurch g kennzeichnet, daß** sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet sind.
- 10 12. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.
- 15 13. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J7/04 C09D5/03 //B60R13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C09D B29C B60R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 338 221 A (ALKOR KUNSTSTOFFE) 25 October 1989 (1989-10-25) claims 1-5,13; figures 1,2 ---	1-4,6,7, 10
X	DE 196 28 966 C (DAIMLER-BENZ) 18 December 1997 (1997-12-18) cited in the application abstract column 1, line 55 -column 2, line 3; figure 1 ---	1,3,6, 11-13
X	DE 196 33 959 A (TOYODA GOSEI CO.) 27 February 1997 (1997-02-27) cited in the application abstract page 3, line 49-68 page 4, line 18-22 page 4, line 63; figures 2A-2C,3 --- -/--	1-4,6, 11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 1999

Date of mailing of the international search report

17/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 99/05181

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 844 286 A (MORTON INTERN.) 27 May 1998 (1998-05-27) abstract page 12, line 11-14 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 338221 A	25-10-1989	DE 3812121 A AT 115162 T DE 58908714 D	26-10-1989 15-12-1994 19-01-1995
DE 19628966 C	18-12-1997	DE 19654918 A EP 0819520 A EP 0819516 A JP 10080665 A US 5912081 A	22-01-1998 21-01-1998 21-01-1998 31-03-1998 15-06-1999
DE 19633959 A	27-02-1997	JP 9057792 A US 5833916 A	04-03-1997 10-11-1998
EP 844286 A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A	13-07-1999 26-06-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/04 C09D5/03 //B60R13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C09D B29C B60R

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 338 221 A (ALKOR KUNSTSTOFFE) 25. Oktober 1989 (1989-10-25) Ansprüche 1-5,13; Abbildungen 1,2 ---	1-4,6,7, 10
X	DE 196 28 966 C (DAIMLER-BENZ) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 3; Abbildung 1 ---	1,3,6, 11-13
X	DE 196 33 959 A (TOYODA GOSEI CO.) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeile 49-68 Seite 4, Zeile 18-22 Seite 4, Zeile 63; Abbildungen 2A-2C,3 ---	1-4,6, 11-13
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERN.) 27. Mai 1998 (1998-05-27) Zusammenfassung Seite 12, Zeile 11-14 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 338221	A	25-10-1989	DE	3812121 A	26-10-1989
			AT	115162 T	15-12-1994
			DE	58908714 D	19-01-1995
DE 19628966	C	18-12-1997	DE	19654918 A	22-01-1998
			EP	0819520 A	21-01-1998
			EP	0819516 A	21-01-1998
			JP	10080665 A	31-03-1998
			US	5912081 A	15-06-1999
DE 19633959	A	27-02-1997	JP	9057792 A	04-03-1997
			US	5833916 A	10-11-1998
EP 844286	A	27-05-1998	US	5922473 A	13-07-1999
			CA	2225512 A	26-06-1998